

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3281612号

(P3281612)

(45)発行日 平成14年5月13日(2002.5.13)

(24)登録日 平成14年2月22日(2002.2.22)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/004
7/039
H 0 1 L 21/027

識別記号
5 0 3
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/004
7/039
H 0 1 L 21/30
5 0 3 A
6 0 1
5 0 2 R

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-58430
(22)出願日 平成11年3月5日(1999.3.5)
(65)公開番号 特開2000-258902(P2000-258902A)
(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)
審査請求日 平成12年5月10日(2000.5.10)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 勝山 亜希子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内
(72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内
(72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内
(74)代理人 100077931
弁理士 前田 弘 (外1名)

審査官 山鹿 勇次郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子を含むオニウム塩よりなる酸発生剤を有する化学増幅型レジストを基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、Xe₂ レーザ光、F₂ レーザ光、Kr₂ レーザ光、ArKr レーザ光又はAr₂ レーザ光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記ハロゲン原子は、フッ素原子であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記オニウム塩の陽イオンは、ハロゲン原子を含むフェニル基を有していることを特徴とする請

2

求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 前記オニウム塩の陰イオンは、ハロゲン原子を含むスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パターン形成方法に関し、特に、半導体基板上に半導体素子又は半導体集積回路を形成するためのレジストパターンを、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いて形成するリソグラフィ技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子又は半導体集積回路の大集積化及び微細化に伴って、リソグラフィ技術の一層の開発が望まれている。

【0003】半導体基板上に形成されたレジスト膜に対してパターン露光を行なってレジストパターンを形成する際に用いる露光光としては、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザが実用化されたり又は実用化の検討が行なわれたりしている。

【0004】また、レジスト材料としては、解像度及び感度の点で優れている化学増幅型のレジストの使用が考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、半導体素子又は半導体集積回路のより一層の微細化を実現するためには、露光光としては、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂レーザ光(波長:172nm帯)、F*

ベース樹脂:ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)(30mol%)-(メチルメタクリレート)(20mol%)-(メタクリル酸)(10mol%))

酸発生剤:トリフェニルスルフォニウムトリフレート

溶媒:ジグリム

2g

0.4g

20g

【0008】次に、図3(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板1上にスピコートした後、加熱して、0.3μmの膜厚を持つレジスト膜2を形成する。

【0009】次に、図3(b)に示すように、レジスト膜2に対してマスク3を介してF₂レーザ光4を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸が発生しない。

【0010】次に、図3(c)に示すように、ホットプレートにより、半導体基板1に対して、例えば100℃の温度下で60秒間の加熱を行なう。

【0011】次に、レジスト膜2に対して、アルカリ性の現像液、例えば2.38wt%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液を用いて現像を行なって、レジストパターンを形成した。

【0012】ところが、図3(d)に示すように、不良なパターン形状を持つレジストパターン5が得られた。

【0013】このように、レジストパターン5のパターン形状が不良になるのは、露光光がF₂レーザ光である場合に限らず、1nm帯~180nm帯の波長を持つ光の場合にも、同様であった。

【0014】前記に鑑み、本発明は、露光光として1nm帯~180nm帯の光を用いてパターン露光を行なってレジストパターンを形成する場合に、良好なパターン形状が得られるようにすることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本件発明者らは、レジストパターンのパターン形状が不良になる原因は、レジスト膜の1nm帯~180nm帯の光に対する吸収性が高いためであると考え、1nm帯~180nm帯の光に対

*₂レーザ光(波長:157nm帯)、Kr₂レーザ光(波長:146nm帯)、ArKrレーザ光(波長:134nm帯)、Ar₂レーザ光(波長:126nm帯)又は軟X線(波長:13nm帯、11nm帯又は5nm帯)等を用いることが必要になる。

【0006】そこで、我々は、従来から知られている化学増幅型レジストからなるレジスト膜に対してF₂レーザ光を用いてパターン露光を行なってレジストパターンを形成してみた。以下、従来から知られているレジスト材料を用いてレジストパターンを形成する方法について、図3(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0007】まず、レジスト材料としては、下記の組成を有するものを準備した。

する吸収性を低くするための方策について種々の検討を加えた結果、酸発生剤としてのオニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方がハロゲン原子を含むと、レジスト膜は1nm帯~180nm帯の光に対する吸収性が低くなることを見出した。

【0016】そこで、酸発生剤となるオニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方がハロゲン原子を含むと、レジスト材料の1nm帯~180nm帯の光に対する吸収性が低くなる理由について検討した結果、ハロゲン原子は、レジスト材料が本来有している光の吸収波長帯をシフトさせる性質を有していることが分かった。

【0017】具体的には、本発明に係るパターン形成方法は、陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子を含むオニウム塩よりなる酸発生剤を有する化学増幅型レジストを基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、1nm帯~180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0018】本発明のパターン形成方法によると、オニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子が含まれているため、レジスト膜の光の吸収波長のピークがシフトする。

【0019】本発明のパターン形成方法において、ハロゲン原子はフッ素原子であることが好ましい。

【0020】本発明のパターン形成方法において、オニウム塩の陽イオンは、ハロゲン原子を含むフェニル基を有していることが好ましい。

【0021】本発明のパターン形成方法において、オニウム塩の陰イオンは、ハロゲン原子を含むスルホン酸イオンであることが好ましい。

【0022】本発明のパターン形成方法において、露光

光は、F₂レーザ光又はAr₂レーザ光であることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明に係るパターン形成方法は、陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子を含むオニウム塩よりなる酸発生剤を有する化学増幅型レジス*

ベース樹脂：ポリ（（2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート）（30mol%）-（メチルメタクリレート）（20mol%）-（メタクリル酸）（10mol%））

オニウム塩：トリ（2，4，6-トリフルオロフェニル）スルフォニウムトリフレート

溶媒：ジグライム

【0025】まず、図1（a）に示すように、前記の組成を有する化学増幅型レジスト材料を半導体基板10の上にスピンコートした後、加熱して、0.3μmの膜厚を持つレジスト膜11を形成する。

【0026】次に、図1（b）に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、157nm帯の波長を持つF₂レーザ光13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいてはオニウム塩から酸が発生する一方、レジスト膜11の未露光部11bにおいては酸が発生しない。

【0027】次に、図1（c）に示すように、半導体基板10においてはレジスト膜11を、100℃のホットプレートにより60秒間加熱する。ベース樹脂は、アルカリ難溶性であるが、酸の存在下で加熱されると、分解するので、レジスト膜11における露光部11aはアルカリ水溶液に対して可溶性になる。

【0028】次に、レジスト膜11に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液により現像を行なうと、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1（d）に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン14が得られる。

【0029】本実施形態によると、オニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方がフッ素原子を含んでいるため、レジスト膜11の光の吸収波長のピークが長波長側にシフトすると共に、157nmの波長の近傍における光の吸収性が低減する。このため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光に対する透明性が高くなるので、露光光がレジスト膜11の底部にまで十分に達するから、0.09μmのライン幅を有し良好なパターン形状を有するレジストパターンを得ることができた。

【0030】図2は本実施形態を評価するために行なった検証例を示し、図2において、比較例1は、陽イオン及び陰イオンの両方にフッ素原子が含まれていないオニウム塩であるトリフェニルスルフォニウムトリフ

*ト材料を用いるものであるが、以下に説明する一実施形態は、オニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方に、ハロゲン原子としてフッ素原子が含まれているものを用いる例である。

【0024】以下、レジスト材料の組成について説明する。

ベース樹脂：ポリ（（2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート）（30mol%）-（メチルメタクリレート）（20mol%）-（メタクリル酸）（10mol%））

オニウム塩：トリ（2，4，6-トリフルオロフェニル）スルフォニウムトリフレート

溶媒：ジグライム

【0031】図2から明らかなように、陽イオン及び陰イオンの両方にフッ素原子が含まれていると、光の吸収波長のピークが長波長側にシフトすると共に、157nmの波長の近傍における光の吸収性が低減する。

【0032】尚、本実施形態は、オニウム塩の陽イオンのフェニル基にフッ素原子が含まれていると共に、オニウム塩の陰イオンであるスルフォン酸イオンにフッ素原子が含まれている場合であったが、オニウム塩の陽イオンとしてはフェニル基を含むものに限られるものではないと共に、オニウム塩の陰イオンとしてはスルフォン酸イオンに限られるものではない。

【0033】以下、陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子が含まれたオニウム塩の一例を挙げるが、以下のものに限られるものではない。

【0034】トリ（2，4，6-トリクロロフェニル）スルフォニウムトリフレート……陽イオンに塩素原子が含まれていると共に、陰イオンにフッ素原子が含まれている例である。

【0035】トリ（4-フルオロフェニル）スルフォニウム2，6-ジフルオロトリフレート……陽イオンにフッ素原子が含まれていると共に、陰イオンにフッ素原子が含まれている例である。

【0036】ジメチルフルオロスルフォニウムトリフレート……陽イオンにフッ素原子が含まれていると共に、陰イオンにフッ素原子が含まれている例である。

【0037】

【0038】また、前記実施形態においては、パターン露光に用いる露光光としては、157nm帯の波長を持つF₂レーザ光を用いたが、これに代えて、Xe₂レーザ光（波長：172nm帯）、Kr₂レーザ光（波長：146nm帯）、ArKrレーザ光（波長：134nm帯）、Ar₂レーザ光（波長：126nm帯）又は軟X線（波長：13nm帯、11nm帯又は5nm帯）等を用いてもよい。

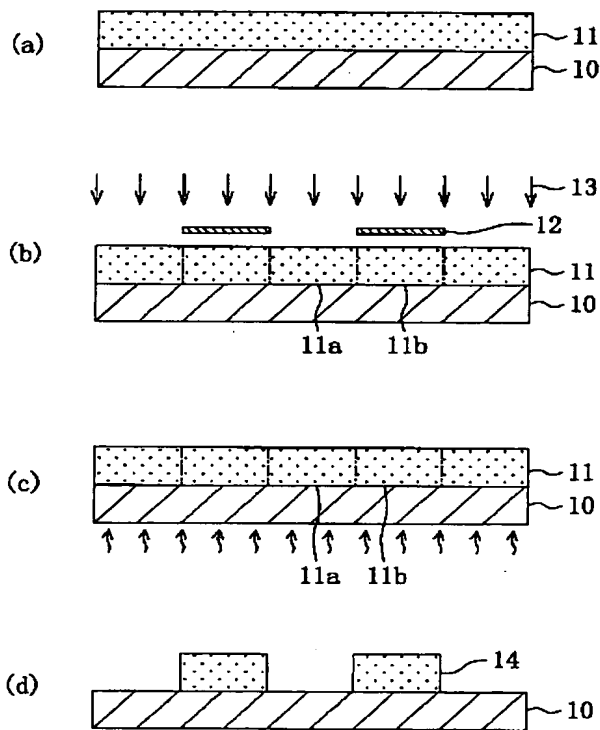
【0039】

【発明の効果】本発明のパターン形成方法によると、オニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方にハロゲン原子が含まれているため、レジスト膜の光の吸収波長のピークがシフトするので、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光の波長域での吸収性を小さくすることができる。このため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光に対する透明性を高くすることができるので、露光光として1nm帯～180nm帯の光を用いてパターン露光を行なう場合に、良好なパターン形状を持つレジストパ

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は本発明の一実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図1】



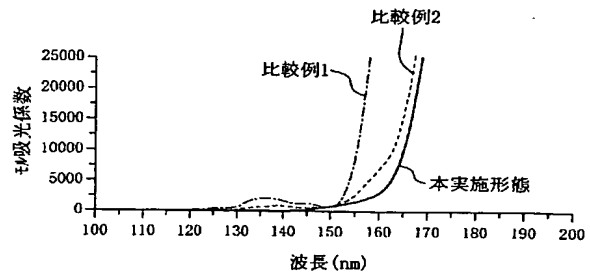
【図2】オニウム塩の陽イオン及び陰イオンの両方にフッ素原子が含まれると、光の吸収波長帯のピークが長波長側にシフトすることを示す検証例である。

【図3】(a)～(d)は、本発明の前提となるパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

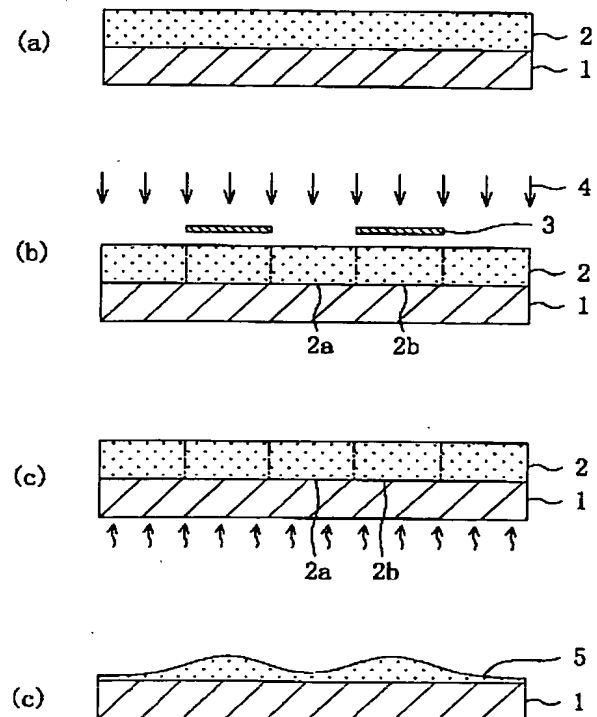
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 12 マスク
- 13 F₂ レーザ光
- 14 レジストパターン

【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平10-123703 (J P, A)
 特開 平10-213904 (J P, A)
 特開 平10-333326 (J P, A)
 特開2000-37274 (J P, A)
 特開2000-187330 (J P, A)
 特開2001-75284 (J P, A)
 特開 平4-219757 (J P, A)
 電子・情報工学講座12「デバイス・プロセス」河東田隆著 (1993. 01. 15) 株式会社培風館
 「サブミクロン・リソグラフィ総合技術資料集」難波進 (s 60. 3. 20) 株式会社サイエンスフォーラム

- (58) 調査した分野(Int. Cl. ⁷, D B名)
G03F 7/00 - 7/42